

#### (54) ULTRAVIOLET-ABSORBING RESIN COMPOSITION AND ITS PRODUCTION

##### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ultraviolet-absorbing resin composition containing an inorganic ultraviolet-absorber dispersed in nano-meter order and having excellent transparency and provide its production process.

SOLUTION: The objective ultraviolet-absorbing resin composition is produced by compounding (A) a resin selected from polyolefin resin, polyvinyl resin or their copolymer with (B) an oxide of a metallic ion M produced by reacting and decomposing a carboxylic acid salt carbonate, chloride or nitrate of the metallic ion M with an alkaline solution. The resin composition contains 0.1–5 pts.wt. of the oxide B in 100 pts.wt. of the resin A and the diameter of the dispersed particles of the oxide B is 1–400 nm. The ultraviolet-absorbing resin composition is produced by thoroughly kneading the resin A with the carboxylic acid salt of the metallic ion M etc., adding an alkaline solution to the kneaded mixture and dispersing the produced hydroxide of the metallic ion M into the resin A by heat-treatment.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-63579  
(P2000-63579A)

(43) 公開日 平成12年2月29日 (2000.2.29)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 L 23/04		C 0 8 L 23/04	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/22		C 0 8 K 3/22	

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平10-237055	(71) 出願人	000003193 凸版印刷株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号
(22) 出願日	平成10年8月24日 (1998.8.24)	(72) 発明者	鈴木 昌由 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
		(72) 発明者	木村 克彦 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
		(72) 発明者	関根 徳政 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紫外線吸収樹脂組成物およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】無機系紫外線吸収剤がnmオーダーで分散させた、透明性に優れた紫外線吸収樹脂組成物およびその製造方法の提供にある。

【解決手段】ポリオレフィン樹脂、ポリビニル樹脂、もしくはこれらの共重合体から選択される樹脂Aに、金属イオンMのカルボン酸塩、炭酸塩、塩化物塩、硝酸塩のいずれかとアルカリ溶液とを反応・分解することで生成した、金属イオンMの酸化物Bとを配合してなり、前記樹脂A中に含まれる酸化物Bの含有量が、樹脂A100重量部に対し、0.1～5重量部であり、さらに前記酸化物Bの分散粒子径が1nm～400nmである紫外線吸収樹脂組成物である。また、前記樹脂Aと金属イオンMのカルボン酸塩等と十分に混練後、アルカリ溶液を添加で得られた金属イオンMの水酸化物を、加熱処理により樹脂A中に分散させる紫外線吸収樹脂組成物の製造方法としたものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリオレフィン樹脂、ポリビニル樹脂、もしくはこれらの共重合体から選択される樹脂(A)に、金属イオン(M)のカルボン酸塩、炭酸塩、塩化物塩、硝酸塩のいずれかとアルカリ溶液とを反応・分解することで生成した金属イオン(M)の酸化物(B)とを配合してなることを特徴とする紫外線吸収樹脂組成物。

【請求項2】前記樹脂(A)中に含まれる金属イオン(M)の酸化物(B)の含有量が、樹脂(A)の100重量部に対し0.1～5重量部であることを特徴とする請求項1記載の紫外線吸収樹脂組成物。

【請求項3】前記樹脂(A)中に含まれる金属イオン(M)の酸化物(B)の分散粒子径が1nm～400nmであることを特徴とする請求項1または2記載の紫外線吸収樹脂組成物。

【請求項4】前記樹脂(A)が、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン- $\alpha$ オレフィン共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体、ポリメタクリル酸メチル、エチレン-ビニルアルコール共重合体、アイオノマーから選択されることを特徴とする請求項1、2または3記載の紫外線吸収樹脂組成物。

【請求項5】前記金属イオン(M)が亜鉛イオンもしくはTiイオンであることを特徴とする請求項1、2、3または4記載の紫外線吸収樹脂組成物。

【請求項6】前記樹脂(A)と金属イオン(M)のカルボン酸塩、炭酸塩、塩化物塩、硝酸塩のいずれかを十分に混練後、アルカリ溶液を添加することで得られた金属イオン(M)の水酸化物を、加熱処理により金属イオン(M)の酸化物(B)にした形で、樹脂(A)中に分散させることを特徴とする請求項1、2、3、4または5記載の紫外線吸収樹脂組成物の製造方法。

【請求項7】前記樹脂(A)に配合した金属イオン(M)の化合物の一連の反応が、樹脂(A)を溶融混練中に連続して起きていることを特徴とする請求項6記載の紫外線吸収樹脂組成物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、食品や医薬品、化粧品などの包装体に使用される透明かつ紫外線吸収能を有する樹脂組成物およびその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来から、プラスチック成形品は、食品・飲料・トイレタリー用品・化粧品などの容器に代表される包装材料を初めとして、機械材料、電気・電子材料、光学材料、建築材料など、広い分野で使用されている。これらプラスチック成形品は、使用目的に応じて機能性を付与するために様々な添加物を加えられ、その一

例として紫外線吸収剤が挙げられる。

【0003】紫外線は波長100～400nmの電磁波のことを指し、この領域の光のエネルギーは、C、H、Oの結合エネルギー(70～110kcal/mol)と同等のエネルギーを有する。そのため、主としてC、H、Oの結合からなるプラスチック成形品は、紫外線が照射するとその結合を崩壊し、樹脂の劣化、変色、機械強度の低下を伴う恐れがある。一方、プラスチック成形品だけでなく、包装材料に充填する内容物、特にトイレタリーや化粧品などは、紫外線を照射することにより内容物の変色、変質、薬剤の分解を伴う恐れがある。

【0004】このような問題点を解決するため、プラスチック成形品には上述した紫外線吸収剤を配合する。一般に紫外線吸収材料としてよく使用されるのが有機系紫外線吸収材料であり、その代表的なものとして、フェニルサリチレート、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-(2'-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾールが挙げられる。有機系紫外線吸収材料はプラスチック成形品に練り込むことで、透明かつ紫外線吸収能を付与することが可能である。

【0005】しかしながら、有機系紫外線吸収材料は、その紫外線吸収機構が原因で成形品を着色してしまうという問題点がある。プラスチック成形品においては、この着色の問題は外観不良を伴うものであり、できるだけ避けたいところである。そこで、これらの有機系紫外線吸収材料に変わって無機系の紫外線吸収材料を使用するケースが増えてきた。これらの代表的なものとしては酸化亜鉛、酸化チタン、タルク、炭酸カルシウムなどが挙げられ、特にその紫外線吸収領域の広さから酸化亜鉛が注目されている。

【0006】しかしながら、無機化合物の表面張力はプラスチックのそれより小さく、本来は無機化合物とプラスチックの相互作用は低いため、プラスチックを可塑化・混練時に無機化合物微粒子を添加すると、以下の問題が生じてくる。

【0007】一般に、無機化合物の1次粒子の粒径は数nmオーダーであり、そのサイズは可視光の波長以下である。この無機化合物を1次粒子の状態でプラスチック中に分散させれば、そのプラスチック成形品の透明性を低下させる問題は生じない。しかしながら、このような無機化合物は、通常1次粒子が凝集した2次粒子の状態でプラスチックに添加され、溶融混練されている。また、プラスチックを可塑化・混練時に無機化合物微粒子を添加すると、混練中に粒子間の相互作用でプラスチック中での無機化合物粒子の分散性が低下し、1次粒子もしくは2次粒子の凝集が起き、分散粒子径が数 $\mu$ mから数十 $\mu$ mオーダーの2次粒子が生成する。プラスチック中に分散している無機化合物の粒径が $\mu$ mオーダーになると、可視光が無機化合物により散乱し、その結果、プラスチック成形品の透明性を著しく低下させる問題が生

じる。また、2次凝集した粒子が分散されていることは、無機化合物添加の効果が出る添加量よりも多くの無機化合物を添加していることを意味し、結果としてコスト高となってしまう。

【0008】上記の酸化亜鉛および酸化チタンはその優れた紫外線吸収能力から、紫外線吸収剤として様々なプラスチックに練り込まれているが、これらの無機化合物も同様に、プラスチックと熔融混練を行うことで2次凝集が起これ、その結果、プラスチック成形品の透明性を低下させることから、これらの無機系紫外線吸収剤がnmオーダーで分散した透明紫外線吸収樹脂組成物を得たいのが現状である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる従来技術の問題点を解決するものであり、その課題とするところは、無機系紫外線吸収剤がnmオーダーで分散させた、透明性に優れた紫外線吸収樹脂組成物およびその製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明に於いて上記課題を達成するために、まず請求項1の発明では、ポリオレフィン樹脂、ポリビニル樹脂、もしくはこれらの共重合体から選択される樹脂(A)に、金属イオン(M)のカルボン酸塩、炭酸塩、塩化物塩、硝酸塩のいずれかとアルカリ溶液とを反応・分解することで生成した、金属イオン(M)の酸化物(B)とを配合してなることを特徴とする紫外線吸収樹脂組成物としたものである。

【0011】また、請求項2の発明では、前記樹脂(A)中に含まれる金属イオン(M)の酸化物(B)の含有量が、樹脂(A)の100重量部に對し、0.1〜5重量部であることを特徴とする請求項1記載の紫外線吸収樹脂組成物としたものである。

【0012】また、請求項3の発明では、前記樹脂(A)中に含まれる金属イオン(M)の酸化物(B)の分散粒子径が1nm〜400nmであることを特徴とする請求項1または2記載の紫外線吸収樹脂組成物としたものである。

【0013】また、請求項4の発明では、前記樹脂(A)が、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン- $\alpha$ オレフィン共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体、ポリメタクリル酸メチル、エチレン-ビニルアルコール共重合体、アイオノマーから選択されることを特徴とする請求項1、2または3記載の紫外線吸収樹脂組成物としたものである。

【0014】また、請求項5の発明では、前記金属イオン(M)が亜鉛イオンもしくはTiイオンであることを特徴とする請求項1、2、3または4記載の紫外線吸収樹脂組成物としたものである。

【0015】また、請求項6の発明では、前記樹脂(A)と金属イオン(M)のカルボン酸塩、炭酸塩、塩化物塩、硝酸塩のいずれかを十分に混練後、アルカリ溶液を添加することで得られた金属イオン(M)の水酸化物を、加熱処理により金属イオン(M)の酸化物(B)にした形で、樹脂(A)中に分散させることを特徴とする請求項1、2、3、4または5記載の紫外線吸収樹脂組成物の製造方法としたものである。

【0016】また、請求項7の発明では、前記樹脂(A)に配合した金属イオン(M)の化合物の一連の反応が、樹脂(A)を熔融混練中に連続して起きていることを特徴とする請求項6記載の紫外線吸収樹脂組成物の製造方法としたものである。

【0017】

【発明の実施の形態】以下本発明の実施の形態を詳細に説明する。本発明の紫外線吸収樹脂組成物は、ポリオレフィン樹脂、ポリビニル樹脂、もしくはこれらの共重合体から選択される樹脂(A)に、金属イオン(M)のカルボン酸塩、炭酸塩、塩化物塩、硝酸塩のいずれかからなる化合物とアルコール溶液とを熔融混練することにより作成される。

【0018】上記の樹脂(A)中に添加された金属イオン(M)からなる化合物は、樹脂(A)と熔融混練される際、あるいは、後に添加されるアルカリ溶液の溶媒と接触することによりイオン化され、金属イオン(M)が遊離する。この遊離した金属イオン(M)とアルカリ溶液中の水酸化物イオンとが反応し、金属イオン(M)の水酸化物が析出する。この金属イオン(M)の水酸化物は、熔融混練を更に継続することで、脱水反応が起こり、金属イオン(M)の酸化物(B)を形成する。

【0019】上述した理論によって生成された樹脂組成物は、無機化合物を直接ドライブレンドなどの手法により、樹脂と無機系紫外線吸収剤を練り込むのとは異なり、樹脂(A)を熔融混練中に金属イオン(M)から金属イオン(M)の酸化物(B)へと析出させる反応であるため、2次粒子を形成することなく、仮に2次粒子を形成したとしても、その大きさは400nm以下に抑えることが可能である。

【0020】本発明の紫外線吸収樹脂組成物のベースとなる樹脂(A)は、ポリオレフィン、ポリビニル樹脂、もしくはそれらの共重合体から選択することが可能であり、例として、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン- $\alpha$ オレフィン共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリメタクリル酸メチル樹脂などから選択可能であり、共重合体の場合は、ランダム、ブロックでも種類は問わない。また、上述した樹脂に限らず、マレイン酸、アクリル酸、

メタクリル酸などの不飽和二重結合を有する単量体をグラフト重合したものも利用することが可能である。また、エチレン-メタクリル酸のカルボキシル基を金属イオンMやその他の金属イオンで架橋したアイオノマー樹脂も使用が可能である。また、この樹脂(A)は金属イオン(M)からなる化合物とアルカリ溶液と共に溶融混練を行うため、特に、アルカリ溶液に侵されない樹脂、またはアルカリ溶液の溶媒に侵されない樹脂であれば種類は問わない。

【0021】上記金属イオン(M)は、上述した反応機構により紫外線吸収能を有する酸化物(B)を形成することから、その金属イオン(M)は亜鉛イオン、チタンイオンが好ましい。これらの金属イオン(M)からなる化合物は、紫外線吸収樹脂組成物の加工温度で溶解し、さらに好ましくは、アルカリ溶液の溶媒に可溶性の化合物が好ましく、カルボン酸塩、炭酸塩、塩化物塩、硝酸塩が好ましく、例を挙げると、酢酸亜鉛、安息香酸亜鉛、カプリン酸亜鉛、硝酸亜鉛、炭酸亜鉛、塩化亜鉛、ステアリン酸亜鉛、チタンテトラクロライドなど様々に選択することができる。また、これらの金属イオン(M)のアルコキシドでも構わない。これらに限らず、紫外線吸収樹脂組成物の加工温度で溶解し、さらに好ましくは、アルカリ溶液の溶媒に可溶性で、溶融混練中に亜鉛イオン、あるいはチタンイオンが遊離するものであれば種類は問わない。

【0022】上述した樹脂(A)に金属イオン(M)の化合物と共に添加するアルカリ溶液は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど、後に金属イオン(M)と反応して金属イオン(M)の水酸化物を形成するための水酸化物イオンが存在する溶液であれば問題はない。このアルカリ溶液を作成するのに使用する溶媒は、基本的には上述した溶質が可溶な溶媒であれば問題はない。ただし、本発明の紫外線吸収樹脂組成物は樹脂(A)と金属イオン(M)の化合物およびアルカリ溶液を溶融混練するため、アルカリ溶液の沸点はできるだけ高い方が好ましい。沸点が低い溶媒を用いると、溶融混練時にアルカリ溶液を添加した場合に、容易に溶媒が蒸発してしまう、金属イオン(M)との反応が起きなくなる可能性がある。この問題を避けるため、アルカリ溶液の溶媒の沸点はできるだけ高い方が好ましく、特にグリセロールが好ましい。

【0023】樹脂(A)に金属イオン(M)からなる化合物、アルカリ溶液を溶融混練することにより、金属イオン(M)の酸化物(B)が樹脂(A)に分散した紫外線吸収樹脂組成物を得ることが可能である。この紫外線吸収樹脂組成物中に分散している酸化物(B)の分散粒子径は1~400nmが好ましい。下限については特に制限はないが、上限は400nmを超えると、可視光を散乱してしまい、透明性を阻害する。得られた紫外線吸収樹脂組成物の透明性を維持するためには、好ましくは1~

400nm、さらに好ましくは1~300nm、さらに好ましくは1~200nmが好ましい。

【0024】樹脂(A)に分散している紫外線吸収剤である酸化物(B)の配合量は、樹脂(A)の100重量部に対し0.1~5重量部が好ましい。0.1重量部以下であると紫外線吸収効果が得られない恐れがあり、さらに5重量部以上であると、反応により析出した酸化物(B)が混練により2次粒子を形成し、分散粒子径が400nm以上となって、樹脂組成物の透明性を損なう恐れがある。また、樹脂(A)としてエチレン-アクリル酸共重合体やエチレン-メタクリル酸共重合体のような酸共重合体を用いた場合、特に酸化物(B)が酸化亜鉛の場合は、カルボキシル基のような酸成分と酸化亜鉛が反応し、亜鉛イオンを生じてしまう恐れがある。このことは、上述した機構を利用して析出させた酸化亜鉛が、酸成分と反応することで、再び亜鉛イオンに反応してしまうことを意味し、紫外線吸収効果が得られなくなる恐れがある。この様な意味から、酸化物(B)の含有量は、樹脂(A)100重量部に対し、0.1~5重量部、さらに好ましくは0.5~3重量部が好ましい。

【0025】本発明の紫外線吸収樹脂組成物の製造方法としては、上述したように、樹脂(A)と金属イオン(M)からなる化合物、アルカリ溶液を添加して、溶融混練を行うことで行われる。これらの組成物を溶融混練を行う際には、単軸押出機、2軸押出機、あるいはブラベンダータイプの混練機など、様々な混練機を使用することが可能である。金属イオン(M)を添加する方法としては、あらかじめ樹脂(A)とドライブレンドを行ったり、粉体用のフィーダーを利用することも可能である。また、試料が液体の場合には液添フィーダーを利用しても構わない。ブラベンダータイプの混練機を用いる場合は、樹脂(A)をある程度溶融混練させておいてから、所定量採取した金属イオン(M)の化合物を供給しても構わない。アルカリ溶液を添加する場合は、ある程度樹脂(A)と金属イオン(M)が均等に分散された状態で添加した方がよい。溶融混練の間に金属イオン(M)とアルカリ溶液が反応して水酸化物が形成されたら、減圧処理によりアルカリ溶液の溶媒を除去する必要がある。この時には、完全に溶媒を蒸発させておく必要がある。これらの一連の反応は、使用するアルカリ溶液の溶媒の沸点(減圧時)を考慮して設定する必要がある。減圧度に応じて加工温度は何℃でも構わないが、反応温度としては200~280℃、一連の反応時間で3~10分が好ましい。

【0026】樹脂(A)に分散される金属イオン(M)の酸化物(B)の添加量をコントロールするには、樹脂(A)に添加する金属イオン(M)の添加量およびアルカリ溶液の濃度をコントロールすることにより決定される。また、アイオノマー樹脂、特にエチレン-メタクリル酸共重合体中のカルボキシル基を架橋している金属イ

オンが亜鉛イオンの場合は、アルカリ溶液の濃度をコントロールすることで、アイオノマー中に酸化亜鉛を分散させることが可能である。

【0027】

【実施例】次に実施例により、本発明を具体的に説明する。

〈実施例1〉樹脂(A)として低密度ポリエチレン樹脂(LDPE)、金属イオン(M)の化合物として無水酢酸亜鉛、アルコール溶液として0.1M-NaOHのグリセロール溶液を用いた。これらの加工方法として、あらかじめLDPE樹脂と無水酢酸亜鉛をドライブレンドによりLDPE中に無水酢酸亜鉛を分散させておき、このドライブレンド物を二軸押出機のホッパーに投入し、加工温度260℃で二軸押出を行った。LDPE中に無水酢酸亜鉛が均一に分散されたところで、二軸押出機に搭載した液体供給用のノズルより、0.1M-NaOHのグリセロール溶液を投入し、さらに混練を続ける。真空ポンプによりあらかじめ減圧状態にしておくことで、溶媒であるグリセロールを完全に除去し、亜鉛イオンと水酸化物イオンの反応により生じた水酸化亜鉛を加熱により酸化亜鉛にした。これらの作業は、二軸押出機中の一連の混練中に行われ、反応時間(滞留時間)は3~10min.に調整している。LDPE中に分散するZnOの含有量が、LDPE100重量部に対しZnOが1重量部になるように調整した。また、0.1M-NaOHグリセロール溶液は、添加する無水酢酸亜鉛から生じる亜鉛イオンから水酸化亜鉛が生じ、過剰な水酸化物イオンが含まれないように調整することで添加した。

【0028】上記で得られた透明な樹脂組成物は水冷後ペレタイズを行い、200~260℃で熱プレスを行うことで、厚さ0.5mmのプレートを作成した。このプレートの光線透過度を光線透過度測定器で、透明性の評価をヘーズメーター(ブランクと紫外線吸収樹脂組成物のヘーズ値比)により、酸化亜鉛の分散状態を走査型電子顕微鏡で評価した。これらの結果を表1に示した。

【0029】〈実施例2〉樹脂(A)としてエチレン-プロピレンランダムコポリマー(ランダムPP)を用いた以外は実施例1と同じとした。

【0030】〈実施例3〉樹脂(A)としてエチレン-プロピレンランダムコポリマーを、金属イオン(M)の化合物としてステアリン酸亜鉛を用いた以外は実施例1と同じとした。

【0031】〈実施例4〉樹脂(A)としてメタクリル酸含有量が9重量%のエチレン-メタアクリル酸共重合体(EMAA)を、金属イオン(M)の化合物として塩

化亜鉛を、析出する酸化亜鉛の量が、樹脂(A)100重量部に対し3重量部にした以外は実施例1と同じとした。

【0032】〈実施例5〉樹脂(A)としてポリメタクリル酸メチル(PMMA)を、金属イオン(M)の化合物として炭酸亜鉛を、析出する酸化亜鉛の量が、樹脂(A)100重量部に対し0.5重量部にした以外は実施例1と同じとした。

【0033】〈実施例6〉樹脂(A)としてエチレン-ビニルアルコール共重合体(EVOH)を、金属イオン(M)の化合物として硝酸亜鉛を、析出する酸化亜鉛の量が、樹脂(A)100重量部に対し1.5重量部にした以外は実施例1と同じとした。

【0034】〈実施例7〉樹脂(A)としてEMAA中のカルボキシル基の一部がZnイオンでイオン架橋されているアイオノマー樹脂を用いた。この樹脂(A)は、すでに構造中に亜鉛イオンが含まれているため、金属イオン(M)の化合物を添加する必要がない。それ以降の工程は実施例1に示す方法と同様とした。

【0035】〈実施例8〉樹脂(A)としてランダムPPを金属イオン(M)の化合物として液体のチタンテトラクロライドを用いた。この時、二軸押出機に上流側(ホッパーより)からチタンテトラクロライドを、下流側(ダイより)にアルカリ溶液の液体供給用のノズルを装着した。その後の一連の加工は、実施例1に示す方法と同様とした。

【0036】〈比較例1〉樹脂(A)としてランダムPPを用いた。金属イオン(M)の化合物としては、平均粒子径20nmの超微粒子酸化亜鉛を用いた。この樹脂(A)と酸化亜鉛は、あらかじめドライブレンドにより分散しておき、その後、二軸押出機により溶融混練を行った。その際、アルカリ溶液は添加をせずに、そのまま混練を続けた。サンプルの評価方法については実施例1と同様とした。

【0037】〈比較例2〉樹脂(A)としてランダムPPを、金属イオン(M)の化合物としては、無水酢酸亜鉛を用い、樹脂(A)中に分散する酸化亜鉛の含有量が、樹脂(A)100重量部に対し10重量部である以外は実施例1と同様とした。

【0038】〈比較例3〉製法として、樹脂(A)と金属イオン(M)のドライブレンド物を二軸押出機ホッパーから供給した直後に(分散状態が悪い状態)、アルカリ溶液を添加した以外は実施例2と同じとした。

【0039】

【表1】

	金属イオンM化合物	酸化物B	分散量	紫外線吸収能1)	最大分散粒子径	透明性2)	透明性3)
実施例1	無水酢酸亜鉛	ZnO	1重量部	○	250nm	0.95	○
実施例2	無水酢酸亜鉛	ZnO	1重量部	○	220nm	0.84	○
実施例3	ステアリン酸亜鉛	ZnO	1重量部	○	240nm	0.84	○
実施例4	塩化亜鉛	ZnO	3重量部	○	250nm	0.97	○
実施例5	炭酸亜鉛	ZnO	0.5重量部	○	380nm	0.88	○
実施例6	硝酸亜鉛	ZnO	1.5重量部	○	280nm	0.92	○
実施例7	-	ZnO	1重量部	○	130nm	0.93	○
実施例8	四塩化チタン	TiO <sub>2</sub>	1重量部	○	300nm	0.95	○
比較例1	酸化亜鉛	ZnO	1重量部	○	40 $\mu$ m	0.71	×
比較例2	無水酢酸亜鉛	ZnO	10重量部	○	80 $\mu$ m	0.65	×
比較例3	無水酢酸亜鉛	ZnO	1重量部	○	1 $\mu$ m	0.72	×

1)樹脂A単体と比較した時の、波長400nm以下の吸収能を比較

2)ブランクに対する紫外線吸収樹脂組成物のヘーズ値比

3)目視によるブランクとの透明性の比較

【0040】上記表1より以下のことが言える。即ち、実施例1～8の結果より、ポリオレフィン樹脂、ポリビニル樹脂、もしくはこれらの共重合体から選択される樹脂(A)に、金属イオン(M)のカルボン酸塩、炭酸塩、塩化物塩、硝酸塩を配合し、樹脂(A)と金属イオン(M)の化合物の分散状態を良くさせた状態で、アルカリ溶液を添加し、金属イオン(M)の水酸化物を形成後、減圧にすることでアルカリ溶液の溶媒を除去し、さらに熔融混練を行うことで、分散粒子径を1～400nmの金属イオン(M)の酸化物(B)を得ることができた。そしてこれらの樹脂組成物は、分散している酸化物(B)の粒子径が光の波長以下であるため、透明性の優れるものであった。また、この金属イオン(M)を亜鉛イオン、チタンイオンにすることで、透明かつ紫外線吸収能に優れる樹脂組成物を得ることができる。

【0041】これに対し、比較例1のように、樹脂(A)と無機化合物である酸化亜鉛を単純に熔融混練を行うと、無機化合物の凝集が起こり、酸化亜鉛が分散粒子径が $\mu$ mオーダーとなって分散され、樹脂組成物の透明性を著しく低下させるものであった。また、比較例2の結果から、樹脂(A)に含まれる金属イオン(M)の酸化物(B)が5重量部を超えると、比較例1同様に無機化合物の分子間相互作用で、熔融混練中に無機化合物の凝集が起きやすくなり、分散粒子径が $\mu$ mオーダーとなり、透明性を阻害する結果となることから、金属イオン(M)の酸化物(B)含有量は、樹脂(A)100重量部に対し0.1～5重量部が好ましいことが分かる。さらに比較例3の結果から、樹脂(A)と金属イオン(M)の化合物の分散状態が悪い時に、アルカリ溶液を添加すると、析出する無機化合物の分散状態に隔たりが生じ、無機化合物の凝集を起こしやすささせる問題が生じるものであった。

【0042】これらの結果より、透明かつ紫外線吸収能を有する樹脂組成物を作成するには、上述した条件が必

要であることが分かる。今回得られた樹脂組成物は、汎用的に使用される樹脂だけでなく、接着性樹脂、バリア性樹脂にも展開することが可能であり、複数の機能性を有する樹脂組成物を得ることが可能である。それゆえ、食品や医薬品、化粧品などのパッケージで透明性が要求される分野で利用することが可能である。

【0043】

【発明の効果】本発明は以上の構成であるから、下記に示す如き効果がある。即ち、ポリオレフィン樹脂、ポリビニル樹脂、もしくはこれらの共重合体から選択される樹脂(A)に、金属イオン(M)のカルボン酸塩、炭酸塩、塩化物塩、硝酸塩のいずれかとアルカリ溶液とを反応・分解により生成した金属イオン(M)の酸化物(B)とを配合してなり、その樹脂(A)中に含まれる金属イオン(M)の酸化物(B)の含有量が、樹脂(A)100重量部に対し0.1～5重量部であり、かつ樹脂(A)中に含まれる金属イオン(M)の酸化物(B)の分散粒子径が1～400nmでありさらに金属イオン(M)を亜鉛イオン、チタンイオンとすることによって、透明かつ紫外線吸収能に優れる樹脂組成物を得ることができる。

【0044】これは、上記樹脂(A)に、金属イオン(M)のカルボン酸塩、炭酸塩、塩化物塩、硝酸塩を配合し、樹脂(A)と金属イオン(M)の化合物の分散状態を良くさせた状態で、アルカリ溶液を添加し、金属イオン(M)の水酸化物を形成後、減圧にすることでアルカリ溶液の溶媒を除去し、さらに熔融混練を行う樹脂組成物の製造方法としたので、分散粒子径を光の波長以下の1～400nmの金属イオン(M)の酸化物(B)を得ることができ、上記のような透明かつ紫外線吸収能に優れる樹脂組成物を得ることができる。

【0045】従って本発明は、食品や医薬品、化粧品の透明かつ紫外線吸収能を有するパッケージの如き用途において、優れた実用上の効果を発揮する。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J002 BB041 BB051 BB071 BB081  
BB141 BB231 BE031 BG061  
DD076 DE057 DE246 DF036  
EG046 EG076 FD206 FD207  
GG00